

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-331157

(43)公開日 平成 5 年(1993)12月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 307/62				
A 6 1 K 31/375	ADK	9360-4C		
C 1 2 P 17/04		8931-4B		
// (C 1 2 P 17/04				
C 1 2 R 1:38)				

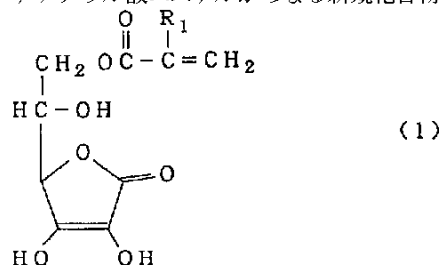
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-133572	(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番19号
(22)出願日	平成 4 年(1992) 5 月26日	(72)発明者	坂下 啓一 広島県大竹市御幸町20番 1 号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
		(72)発明者	宮本 志朗 広島県大竹市御幸町20番 1 号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
		(72)発明者	浦垣 俊孝 広島県大竹市御幸町20番 1 号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アスコルビン酸エステル

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 下記式 (1) に示すアスコルビン酸-6-
(メタ) アクリル酸エステルからなる新規化合物。

(式中 R₁ は水素又はメチル基を示す。)

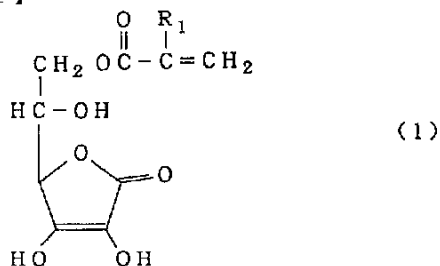
【効果】 重合性と還元能を有する新規なアスコルビン
酸エステルが得られる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式(1)：

【化1】



(式中R₁ は水素又はメチル基を示す。)で表わされるアスコルビン酸エステル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なアスコルビン酸エステルに関する。

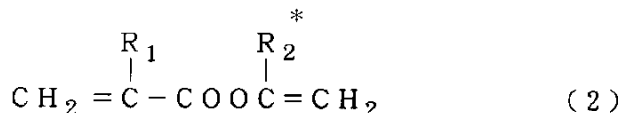
【0002】

【従来の技術】アスコルビン酸と脂肪族カルボン酸のエステル例えばアスコルビン酸パルミテートは特開昭54-88261号公報などに記載されているがアスコルビン酸(メタ)アクリル酸エステルに関しては従来知られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】還元能と重合性を有する新規なアスコルビン酸(メタ)アクリル酸エステルを提供する。

【0004】



【0009】〔式中、R₁、R₂ は各々独立に水素又はメチル基を示す。〕で表わされる(メタ)アクリル酸エノールエステルと、アスコルビン酸を有機溶媒中リパーゼの存在下に反応させる。この方法は酵素の選択的な反応性を利用するもので温和な条件下で反応できるので有利である。反応溶媒としては、ピリジン、n-ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、n-アミルアルコールなどがあげられるが、この他にもアスコルビン酸の溶解度が大きいものであれば使用できる。リパーゼはエステル交換反応の能力のあるものであれば、いずれでも使用できるが、シュードモナス属(天野製薬、リパーゼPS)、ムコール属(天野製薬、リパーゼM10)、アスペルギラス属(天野製薬、リパーゼアマノA6)、リゾボス属(大阪細菌研究所、リパーゼダイケン100)、キャンディダ属(シグマ、リパーゼタイプVII)などの微生物由来のものや、パンクレアチンなどの動物由来のものなどを例示できる。

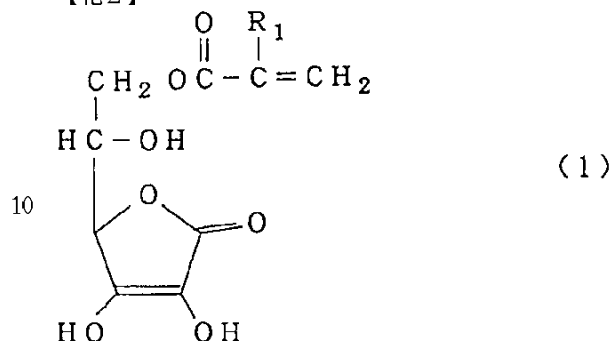
【0010】リパーゼのエステル交換能を発揮させるた※

2

*【課題を解決するための手段】本発明は下記の一般式(1)で表わされるアスコルビン酸エステルである。

【0005】

【化2】



【0006】(式中R₁ は水素又はメチル基を示す。)

本発明の上記一般式(1)で表わされるアスコルビン酸エステルは、還元能を有すると共に、重合性官能基を有するので、単独で、あるいは他の重合性化合物と共重合させ、親水性高分子あるいは還元能のある高分子として有用である。以下、上記一般式(1)で表わされる本発明のアスコルビン酸エステルの製造方法につき説明する。本発明化合物は例えば下記に示す各種の方法により製造される。

【0007】(製造法A)

一般式(2)

【0008】

【化3】

※めには酵素の三次元構造を発現もしくは維持するために微量の水が必要であるため、市販リパーゼの使用に際してはバッファー液で処理するなどして活性を賦活してから処理することが好ましい。またリパーゼ又はリパーゼ源を不溶性担体に固定化して利用することも可能である。リパーゼを使用する場合の反応温度は30℃から60℃であり、反応時間は10～50時間が好ましい。

【0011】化合物(2)はアスコルビン酸に対して当量用いる事ができるが、反応の効率を考えると、5%～20%過剰に用いるのが良い。反応終了後酵素を分離し、反応液を濃縮し、得られた粗製物を再結晶する事により精製する。以上の合成の詳細は実施例において記述する。

【0012】(製造法B)

一般式(3)

【0013】

【化4】



【0014】〔式中、R₁ は前記と同じ〕とアスコルビン酸とを反応させる。上記反応は溶媒中、-10～20℃、好ましくは0～10℃、反応時間5～40時間で行なわれる。化合物(3)は、アスコルビン酸に対して過剰量用いるのが、反応効率から好ましいが、化合物(3)は反応性が大きいので、二級水酸基への反応も若干進行し、反応選択率が低下する可能性がある。従って、化合物(3)を当量もしくは1～10%少なめに添加する方が好ましい。反応中、塩化水素が発生するが、これをトラップする目的で塩基性化合物、例えばアルカ*

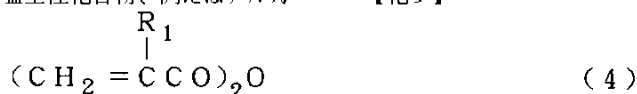
※り、アミンなどを加えることができる。しかし、アスコルビン酸がこれらの添加により酸化されやすくなるので、添加しなくともよい。溶媒としては水、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン、クロロホルムなど及びこれらの溶媒の混合溶媒を使用できる。

【0015】(製造法C)

一般式(4)

【0016】

【化5】



【0017】(式中、R₁ は前記と同じ)製造法Bの化合物(3)の代りに化合物(4)を用いる他は製造法Bと全く同様に行なうことができる。ただし、反応の進行を早めるため塩基性縮合剤例えばピリジン、ピコリン、N、N-ジメチルアミノピリジン、トリエチルアミンなどの添加が好ましい。上記製造法B、Cによって得られる本発明化合物は反応終了後通常の方法に従って分離できる。

【0018】

【実施例】次に本発明を更に説明するため、本発明の化合物の製造例を実施例としてあげる。

【0019】実施例1

アスコルビン酸メタクリル酸エステル合成

リパーゼPS(天野製薬)1gをpH7.0、1/20 Mリン酸バッファー25mlに溶解し、大豆レシチン0.8gを加え攪拌する。これにケイソウ土10gを加えてさらに攪拌したのち40℃で減圧濃縮した。これをさらに40℃で減圧乾燥して固定化リパーゼPS11.8gを調製した。この固定化リパーゼPSから4gをとり、あらかじめ40℃でアスコルビン酸4gを脱水トータノール40mlに溶解した溶液に添加し、さらにメタクリル酸ビニルエステル2.7g(1.05当量)を加え40℃で24時間反応させる。反応液をHPLCで分析すると反応率は95%であった。固定化リパーゼPSを分別し、反応液を濃縮した。得られた粗生成物をアセトン/ベンゼン混合溶媒にて再結晶をくり返すと、2.3gのアスコルビン酸メタクリル酸エステルが得られた。

【0020】mp. 153-156℃, M⁺ = 244.0583 (C₁₀H₁₂O₇)

¹H-NMR (CD₃CN); δ 1.92 (3H, s), 4.12 (1H, m), 4.24 (2H, m), 4.77 (1H, d, J=1.6 Hz), 5.65 (1H, d, J=1.6 Hz), 6.13 (1H, d, J=※50

※1.6 Hz),

¹³C-NMR (CD₃CN); δ 16.54, 63.80, 65.72, 74.28, 117.98, 124.59, 135.30, 149.53, 165.81, 168.71

【0021】実施例2

アスコルビン酸アクリル酸エステルの合成

実施例1におけるメタクリル酸ビニルエステルの代りにアクリル酸ビニルエステルを使用した以外は全く同様に反応、精製を行なって1.8gのアスコルビン酸アクリル酸エステルを得た。

【0022】mp. 153-162℃, M⁺ = 230.0417 (C₉H₁₀O₇)

¹H-NMR (アセトン-d₆); δ 4.24 (1H, m), 4.33 (2H, m), 4.84 (1H, d, J=1.6 Hz), 5.93 (1H, dd, J=1.6, 10.8 Hz), 6.19 (1H, dd, J=10.8, 17.2 Hz), 6.41 (1H, dd, J=1.6, 17.6 Hz)

【0023】実施例3

アスコルビン酸メタクリル酸エステルの合成

アスコルビン酸3.5gを脱水テトラヒドロフラン30mlに溶解し、脱水トリエチルアミン1gを加え氷水で冷却する。メタクリル酸クロリド1g(0.95当量)を滴下し、滴下終了後室温で5時間攪拌の後、反応液を40℃にて減圧乾固する。得られた粗製物にアセトン/ベンゼン混合溶媒を加え加熱し、不溶物を熱ろ過で除く。ろ液を冷却して0.8gのアスコルビン酸メタクリル酸エステルが得られた。

【0024】実施例4

アスコルビン酸アクリル酸エステルの合成

実施例3のメタクリル酸クロリドの代りにアクリル酸無水物を使用した以外は全く同様に反応させ、反応液を処理して0.6gのアスコルビン酸アクリル酸エステルを

得た。

【0025】

【発明の効果】新規な重合性のアスコルビン酸エステル
が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(C 1 2 P 17/04

C 1 2 R 1:66)

(72)発明者 崎前 明宏

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内